

**Best Available Copy**

**(43)Date of publication of application : 11.01.2002**

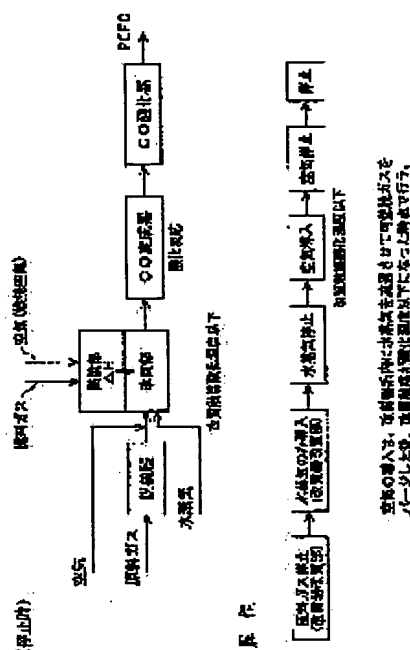
H01M	8/04
H01M	8/06
H01M	8/10

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(72)Inventor : FUJIKI HIROSHI

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily shorten the start time by preventing oxidization of a reforming catalyst in a reformer so as to facilitate start when stopping a solid polymer fuel cell connected to a reformer system including the reformer, a CO converter and a CO oxidizing unit.

**SOLUTION:** This is a method to stop a solid polymer type fuel cell connected to a reformer system including a reformer, a CO converter and a CO oxidizing unit. In the case of stopping the operation, after flowing the steam in the reformer system so as to purge the combustible gas, when the temperature of the reforming catalyst in the reformer system becomes the oxidation temperature of the reformer catalyst or less, the steam inside the reformer system is purged by leading the air into the reformer.



**28.11.2003**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-8701

(P2002-8701A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	8/04	H 0 1 M 8/04	Y 5 H 0 2 6
			J 5 H 0 2 7
			X
8/06		8/06	G
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-187027(P2000-187027)

(22) 出願日 平成12年6月21日 (2000. 6. 21)

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 藤木 広志

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100103159

弁理士 加茂 裕邦

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB10 EE02 EE08

HH08

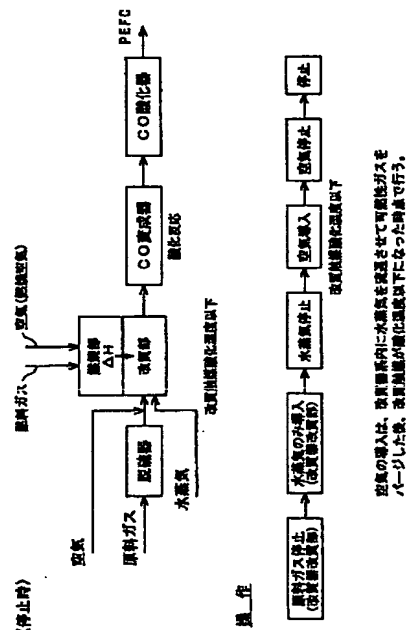
5H027 AA06 BA01 BA17

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の起動及び停止方法

(57) 【要約】

【課題】改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止に際して、改質器中の改質触媒の酸化を防止することで起動を容易にし起動時間を短縮する。

【解決手段】改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止方法であって、その運転停止時に、改質器系内に水蒸気を流通させて可燃性ガスをバージした後、該改質器中の改質触媒の温度が該改質触媒の酸化温度以下になった時点で、改質器に空気を導入して改質器系内の水蒸気をバージすることを特徴とする固体高分子型燃料電池の停止方法、等。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止方法であって、その運転停止時に、改質器系内に水蒸気を流通させて可燃性ガスをバージした後、該改質器中の改質触媒の温度が該改質触媒の酸化温度以下になった時点で、改質器に空気を導入して改質器系内の水蒸気をバージすることを特徴とする固体高分子型燃料電池の停止方法。

【請求項2】改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止方法であって、その運転停止時に、改質器の燃焼排ガスをCO酸化器に導入し、順次、CO変成器及び改質器に通して改質器系内をバージすることにより、可燃性ガスのバージ及び改質器中の改質触媒の酸化を防止するようにしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池の停止方法。

【請求項3】上記（1）または（2）の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガスを導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、改質ガスに含まれる水素により該変成触媒に還元反応を起こさせ、その反応熱により変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法。

【請求項4】上記（1）または（2）の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガス及び空気を導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、酸化還元反応により該変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法。

【請求項5】上記（1）または（2）の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に空気を導入して、変成触媒自体の酸化反応による反応熱により、CO変成器中の変成触媒を100～150℃に加熱した後、改質器で生成した水素リッチな改質ガスをCO変成器に導入することを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法。

【請求項6】改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、該CO変成器中の変成触媒に予め燃焼触媒を混合しておき、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガス及び空気を導入し、該燃焼触媒上での水素と酸素との燃焼反応による発熱により該変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池（PEFC）の起動方法及び停止方法に関し、より具体的には、その燃料である水素源として炭化水素ガス、アルコール類の水蒸気改質や炭化水素ガスの部分燃焼による改質器を用いるPEFCの起動方法及び停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池には、PEFCやリン酸型燃料電池、あるいは固体電解質型燃料電池といったものが知られている。中でもPEFCは、作動温度が80～100℃程度という低温で、（1）出力密度が高く、小型化、軽量化が可能である、（2）電解質が腐食性でなく、しかも作動温度が低いため、耐食性の面から電池構成材料の制約がないか少ないので、コスト低減が容易である、（3）常温で起動できるため、起動時間が短い、といった優れた特長を有している。このためPEFCは、以上のような特長を活かして、業務用や産業用ばかりでなく、一般家庭用などへの適用が期待されている。

【0003】

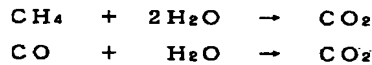
【従来の技術】燃料電池の燃料である水素（水素ガス）は、水蒸気改質法や部分燃焼法（部分酸化法）により得られ、このため改質器が用いられる。このうち、例えば水蒸気改質法は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、都市ガス、LPガス、天然ガス、その他の炭化水素ガス（2種以上の炭化水素の混合ガスを含む）やメタノール等のアルコール類を水蒸気により改質して水素リッチな改質ガスを生成させる方法である。水蒸気改質法では改質器が用いられ、接触反応によりそれら炭化水素やアルコール類が水素リッチな改質ガスへ変えられる。

【0004】図1は水蒸気改質器を模式的に示す図である。概略、バーナあるいは燃焼触媒を配置した燃焼部（加熱部）と改質触媒を配置した改質部とにより構成される。改質部では炭化水素ガスやアルコール類が水蒸気と反応して水素リッチな改質ガスが生成される。改質部で起こる反応は大きな吸熱を伴うので、反応の進行のためには外部から熱の供給が必要である。このため燃焼部での燃料ガスの空気による燃焼により発生した燃焼熱（ $\Delta H$ ）が改質部に供給される。燃焼触媒としては白金等の貴金属触媒が用いられ、改質触媒としてはNi系、Ru系等の触媒が用いられる。

【0005】図2は、上記のような水蒸気改質器を用い、炭化水素ガス（原料ガス）からPEFCに至るまでの態様例を示す図である。都市ガスやLPガスにはメルカプタン類、サルファイド類、あるいはチオフェンなどの付臭剤が添加されている。改質触媒は、これら硫黄化合物により被毒し性能劣化を来してしまうので、それらの硫黄化合物を除去するために脱硫器へ導入される。次いで、別途設けられた水蒸気発生器からの水蒸気を添加、混合して改質器へ導入し、改質器中での都市ガスや

LPガスの水蒸気による改質反応により水素リッチな改質ガスが生成される。

【0006】炭化水素ガスがメタンである場合の改質反応は下記式(1)で示される。ところが、生成する改質ガス中には未反応のメタン、未反応の水蒸気、炭酸ガスのほか、一酸化炭素(CO)が副生して8~15%(容量)程度含まれている。このため改質ガスは、この副生COを炭酸ガスへ変えて除去するためにCO変成器にか\*



【0008】CO変成器から出る改質ガスは、未反応のメタンと余剰水蒸気を除けば、水素と炭酸ガスとからなっている。このうち水素が目的とする成分であるが、CO変成器を経て得られる改質ガスについても、COは完全には除去されず、微量のCOが含まれている。PEFCに供給する燃料水素中のCO含有量は100ppm(容量、以下同じ)程度が限度であり、これを越えると電池性能が著しく劣化するので、CO成分はPEFCへ導入する前にできる限り除去する必要がある。

【0009】このため、改質ガスはCO変成器によりCO濃度を1%程度以下まで低下させた後、CO酸化器にかけられる。ここで空気等の酸化剤ガスが添加され、COの酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ )により、COを100ppm程度以下、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下というように低減させる。CO酸化器の作動温度は100~150℃程度である。こうして精製された水素がPEFCの燃料極に供給される。

【0010】ところで、PEFCは電力の需要に応じて起動させ、停止させることが必要である。これに対応して改質器の起動・停止を行い、これに連なるCO変成器及びCO酸化器の起動・停止を行う必要がある。なお、本明細書中、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む水素製造装置を適宜「改質器系」と指称している。

【0011】従来、改質器系を備えたPEFCでは、その停止時に、改質器系内に可燃性ガスを残存させず、またPEFCの燃料極側、空気極側のガス圧バランスを維持して保護するために、改質器系内を窒素などの不活性ガスを用いてバージしている(図2参照)。一方、その起動時には、CO変成器及びCO酸化器を作動温度に昇温する必要があるが、そのために電気ヒータを付設する場合を除いて、窒素などの不活性ガスや水蒸気(スチーム)を熱媒体として昇温している。

【0012】ところが、一般家庭向けなどに用いられるPEFCにおいては、不活性ガスを用いることができないことから(不活性ガスを用いるには、別途そのための設備が必要となるとともに、不活性ガスの残量管理が必要となる)、その停止時のバージ用ガス及び起動時の熱媒体としては水蒸気のみが用いられる。また、特開平1-183073号には、改質ガス生成用原料としてメタ

\*けられる。CO変成器では銅-亜鉛系や白金触媒等の触媒が用いられるが、その触媒を機能させるには200~250℃程度の温度が必要である。CO変成器中での反応は下記反応式(2)で示される。この反応に必要な水蒸気としては改質器において未反応の残留水蒸気が利用される。

【0007】



ノールを用いる場合であるが、燃料電池の運転停止時に改質器の燃焼排ガスを用いてバージすることが記載されている(図3参照)。しかし、そのようにバージに燃焼排ガスを用いると、燃焼排ガス中に含まれる酸素によって改質器中の改質触媒が酸化される。このため次回起動時に水素などによる還元操作が必要となるばかりでなく、該改質触媒の劣化が促進されることになってしまう。

【0013】また、特開平5-3043号には燃焼排ガス及び水蒸気を用いてCO変成器の昇温を行うことが記載されている。しかし、PEFCの起動時に、水蒸気や燃焼排ガスを熱媒体として昇温する場合、常温付近のCO変成器中の変成触媒上に水蒸気を導入すると凝縮されてドレインとなり、変成触媒を反応温度(200℃程度)まで昇温する顕熱に加えて、凝縮された水分を蒸発させる潜熱も必要となり、起動に相当の時間が必要となる。この点、CO変成器の昇温に燃焼排ガスを用いる場合にも、燃焼排ガスには水蒸気が含まれているので同様な問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、PEFCの停止時、起動時における上記のような諸問題を解決することを目的とするもので、その運転停止に際して、改質器中の改質触媒の温度が改質触媒の酸化温度以下になった時点で、空気又は改質器の燃焼排ガスを改質器に導入することにより、窒素などの不活性ガスを用いることなく、改質器系内に残留している可燃性ガスのバージを行い、かつ、改質触媒の酸化を回避するようにしてなるPEFCの停止方法を提供することを目的とする。また、PEFCの停止時において、水蒸気によるバージを避けることでその凝縮を回避し、PEFCの起動に際して、起動時間を短縮するようにしてなるPEFCの起動方法等を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止方法であって、その運転停止時に、改質器系内に水蒸気を流通させて可燃性ガスをバージした後、該改質器中の改質触媒の温度が該改質触媒の酸化温度以下になった時点で、改質器に空気を導

入して改質器系内の水蒸気をバージすることを特徴とする固体高分子型燃料電池の停止方法を提供する。

【0016】本発明は、(2)改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止方法であって、その運転停止時に、改質器の燃焼排ガスをCO酸化器に導入し、順次、CO変成器及び改質器に通して改質器系内をバージすることにより、可燃性ガスのバージ及び改質器中の改質触媒の酸化を防止するようにしてなることを特徴とする固体高分子型燃料電池の停止方法を提供する。

【0017】本発明は、(3)上記(1)または(2)の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガスを導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、改質ガスに含まれる水素により該変成触媒に還元反応を起こさせ、その反応熱により変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法を提供する。

【0018】本発明は、(4)上記(1)または(2)の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガス及び空気を導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、酸化還元反応により該変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法を提供する。

【0019】本発明は、(5)上記(1)または(2)の停止方法で停止させた、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、その起動時に、CO変成器に空気を導入して、変成触媒自体の酸化反応による反応熱により、CO変成器中の変成触媒を100～150℃に加熱した後、改質器で生成した水素リッチな改質ガスをCO変成器に導入することを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法を提供する。

【0020】本発明は、(6)改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の起動方法であって、該CO変成器中の変成触媒に予め燃焼触媒を混合しておき、その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガス及び空気を導入し、該燃焼触媒上での水素と酸素との燃焼反応による発熱により該変成触媒を加熱、昇温させることを特徴とする固体高分子型燃料電池の起動方法を提供する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明(1)は、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池(PEFC)において、その停止時すなわ

ちPEFCの運転停止に伴う改質器系の停止時に、改質器系内に水蒸気を流通させて可燃性ガスをバージした後、該改質器中の改質触媒層の温度が改質触媒の酸化温度以下になった時点で、改質器に空気を導入して改質器系内の水蒸気をバージする。

【0022】改質器の作動中は改質部に原料ガスと水蒸気が供給されているので、その停止時に、原料ガスと水蒸気のうち原料ガスの供給を停止するだけで、水蒸気により可燃性ガスをバージすることができる。本発明においては、可燃性ガスのバージに続く改質器への空気の導入を、改質器中の改質触媒層の温度が該改質触媒の酸化温度以下になった時点で行うことが重要である。これにより改質触媒の酸化を防止して改質器系内をバージすることができる。

【0023】例えば、前記のように、停止時のバージに燃焼排ガスを用いると、燃焼排ガス中に含まれる酸素によって改質器中の改質触媒が酸化され、再起動時に水素などによる還元操作が必要となり、該改質触媒の劣化が促進されることになってしまう。これに対して、本発明においては、停止時における改質触媒の酸化を防止して、改質触媒の劣化を防止するので、PEFCの起動時の起動を容易にし、起動時間を短縮することができる。本発明においては、窒素などの不活性ガスによるバージを行わないので、そのための設備が不要であり、不活性ガスの残量管理も不要となる。

【0024】図4は、PEFCの運転停止に伴う改質器系の停止時における態様を示す図である。その停止時に、改質器へ供給している原料ガスと水蒸気のうち、原料ガスの供給のみを停止し、水蒸気により可燃性ガスをバージする。そして、改質器中の温度が改質触媒の酸化温度以下になった時点で、改質器に空気を導入する。すなわち、改質触媒が酸化される温度は350～400℃程度であるので、改質器中の改質触媒の温度がその温度以下になった時点で、改質器の改質部に空気を供給する。こうすることにより、改質器中の改質触媒が空気で酸化されることがないので、改質触媒の劣化が回避される。

【0025】図4は、改質器の改質触媒層に空気を供給する場合であるが、空気に代えて、改質器の燃焼排ガスを利用することもできる。図5はこの態様を示す図で、本発明(2)に相当している。その停止時に、改質器へ供給している原料ガスと水蒸気のうち、原料ガスの供給のみを停止し、水蒸気により可燃性ガスをバージした後、水蒸気の供給を停止する。次いで、改質器燃焼部の燃焼排ガスをCO酸化器へ導入し、順次、CO変成器及び改質器に通して改質器系内をバージすることにより可燃性ガスをバージする。その際、CO変成器中の変成触媒は酸化されるが、改質器へ通される燃焼排ガス中の酸素は非常に少なくなっているため(このため図4の態様では必要な改質触媒酸化温度に関する配慮は必要でな

い)、改質器中の改質触媒の酸化が防止され、その劣化が回避される。これにより、PEFCの再起動時の起動を容易にし、起動時間を短縮することができる。この態様でも窒素などの不活性ガスによるバージを行わないのでそのための設備が不要である。

【0026】PEFCの起動に際して、CO変成器中の変成触媒を機能させるには200～250℃程度の温度が必要である。前記のとおり、従来では、窒素、水蒸気、あるいは燃焼排ガスを熱媒体として昇温している。しかし、窒素を用いると別途そのための設備が必要となる。また、水蒸気又は燃焼排ガスをを用いる場合、常温付近のCO変成器の変成触媒上に水蒸気や燃焼排ガスを導入すると水蒸気(燃焼排ガスの場合はその中の水蒸気)が凝縮されてドレインとなり、該触媒を上記温度まで昇温するための顕熱に加えて、凝縮された水分を蒸発させるための潜熱も必要となり、このため起動に相当の時間が必要となる。

【0027】これに対して、本発明(3)では、PEFCの起動時に、改質器で生成した改質ガスをCO変成器に導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、改質ガスに含まれる水素により該変成触媒に還元反応を起こさせ、その反応熱により変成触媒を加熱、昇温させる。すなわち、改質器加熱部で燃料ガスの燃焼を開始し、改質器改質部への水蒸気導入直後に、原料ガスを改質器改質部へ導入する。これにより改質器で生成した水素リッチな改質ガスがCO変成器に供給され、改質ガスの顕熱による加熱される。さらに、変成触媒は、本発明(1)または(2)の停止方法により、その一部が酸化状態にあるので、CO変成器の変成触媒が改質ガスに含まれる水素により還元反応を起こし、その反応熱により昇温する。こうすることにより、従来のように水蒸気や燃焼排ガスを熱媒体とせずに、短時間で起動させることができる。

【0028】図6は上記起動方法の態様を示す図である。まず、改質器燃焼部で燃料ガスの空気による燃焼を開始させる。次いで、改質器改質部に水蒸気を導入し、同時に原料ガスを導入する。これにより改質器で生成した水素リッチな改質ガスがCO変成器に供給され、CO変成器中の変成触媒が、改質ガスの顕熱により加熱されるとともに、水素により還元反応を起こし、その反応熱により昇温する。これにより、従来のように水蒸気や燃焼排ガスを熱媒体とせずに、短時間で円滑に起動させることができる。

【0029】図7は本発明(4)の態様を示す図である。その起動時に、CO変成器に改質器で生成した水素リッチな改質ガスと空気を導入し、CO変成器中の変成触媒を改質ガスの顕熱により加熱、昇温させるとともに、変成触媒の酸化還元反応で生じる(触媒が水素により還元し酸素により酸化することで生じる)反応熱により該変成触媒を加熱、昇温させる。すなわち、改質器燃

焼部で燃焼を開始させて、改質器改質部に水蒸気と原料ガスを導入し、生成水素リッチな改質ガスをCO変成器に供給する。同時に、CO変成器に空気を導入して変成触媒の酸化還元反応で生じる反応熱で変成触媒を加熱する。これにより、従来のように水蒸気や燃焼排ガスを熱媒体とせずに、短時間で起動させることができる。

【0030】図8は本発明(5)の態様を示す図である。まず、CO変成器に空気を導入する。これにより変成触媒に酸化反応を起こさせ、その反応熱により該変成触媒を昇温させる。すなわち、例えば銅-亜鉛系変成触媒は酸化反応( $\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ )により発熱するので、これを利用する。

【0031】これにより、CO変成器中の変成触媒が予め100～150℃に加熱される。次いで改質器を起動させる。すなわち、改質器燃焼部において燃料ガスの空気による燃焼を開始させ、改質器改質部に水蒸気及び原料ガスを導入し、生成改質ガスをCO変成器に供給する。CO変成器中の変成触媒は改質ガス中の水素により直ちに還元され、その発熱により作動温度に達するのでCOが除去され、COはさらにCO酸化器で除去されてPEFCでの発電が開始される。これにより、従来のように水蒸気や燃焼排ガスを熱媒体とせずに、改質器系を短時間で起動させ、PEFCでの発電を短時間で開始することができる。

【0032】本発明(4)～(5)の改善として、CO変成器中の変成触媒に予め燃焼触媒を混合しておくことにより、起動時における変成触媒の昇温をさらに有効に行うことができる。これは本発明(6)に相当し、図9はその態様を示す図である。すなわち、変成触媒に予め燃焼触媒を混合しておく。そして起動時に、改質器で生成した水素リッチな改質ガスと空気をCO変成器に供給する。CO変成器中の燃焼触媒により改質ガス中の水素が空気により燃焼し、その燃焼熱により変成触媒の温度が上昇する。

【0033】燃焼触媒としては、水素を燃焼させる触媒であれば何れも使用されるが、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)等の貴金属触媒が用いられる。これにより、CO変成器に空気を導入してCO変成器中の変成触媒自体の酸化反応による発熱により変成触媒を加熱、昇温させるだけでなく、改質器からの改質ガス中の水素を燃焼させることで、変成触媒の加熱、昇温をさらに短時間に行うことができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはもちろんである。実施例、比較例とも、原料ガスとして都市ガスを用い、改質触媒としてNi系触媒を用い、CO変成触媒として銅-亜鉛系触媒を用いた。

【0035】《実施例1：運転停止時＝本発明(1)の実施例》図4の装置を用いて実施した。改質器の負荷1

10

20

30

40

50

00%ロード相当〔原料ガス流量: 4.7 L/min (リットル/分)、水蒸気流量: 15.0 g/min (純水換算、以下同じ)〕の運転時において、装置を停止させた。停止直前の改質器炉内温度は820℃、改質触媒温度は676℃であった。この状態において、原料ガス供給を停止し、水蒸気だけを流通し続けて改質器系内の可燃性ガスのバージを行った。ポータブル型可燃ガス検知器を使用して(以下の実施例でも使用)、改質器系出口ガスの水素濃度を測定したところ、原料ガス停止後3.3分で爆発限界下限の1/10まで減少した。この後、燃焼用燃料ガス供給を停止し、燃焼空気だけを流通させて(28 L/min)、改質器の降温を行った(燃焼部に流通する空気により間接的に冷却される)。原料ガス停止後、47分で改質触媒温度が330℃に低下した。この時点で改質部に空気を導入し(5 L/min)、バージを2分間行った。

【0036】《実施例2: 運転停止時=本発明(1)の実施例》図4の装置を用いて実施した。改質器の負荷30%ロード相当〔原料ガス流量: 2.3 L/min、水蒸気流量: 9.2 g/min〕の運転時において、上記と同様な手法で装置を停止させた。停止直前の改質器炉内温度は807℃、改質触媒温度は664℃であった。原料ガス停止後の水蒸気によるバージ時間4.8分でCO変成器出口ガスの水素濃度が爆発限界下限の1/10まで減少した。この後、燃焼用燃料ガスを停止し、燃焼空気だけを流通させて(25 L/min)、改質器の降温を行った。原料ガス供給停止後38分で改質触媒温度が330℃に低下した。この時点で改質部に空気を導入し(5 L/min)、バージを2分間行った。

【0037】《実施例3: 運転停止時=本発明(2)の実施例》図5の装置を用いて実施した。改質器の負荷100%ロード相当〔原料ガス流量: 4.7 L/min、水蒸気流量: 15.0 g/min〕の運転時において、装置を停止させた。停止直前の改質器炉内温度は818℃、改質触媒温度は673℃であった。この状態において、原料ガス供給を停止し、0.5分間水蒸気だけを流通し続けて改質器系内のバージを行った。この後、燃焼排ガスを模擬したガス(N<sub>2</sub>=70 vol%, CO<sub>2</sub>=30 vol%)をCO酸化器側から改質器系内に導入し、10 L/min流通させたところ、5.2分で改質器系出口ガスの水素濃度が爆発限界下限の1/10まで減少した。

【0038】《実施例4: 起動時=本発明(3)の実施例》図6の装置を用いて実施した。実施例1のように停止操作を行った後、以下のように起動操作を行った。燃焼部で燃料ガス2.5 L/minを燃焼して改質触媒を昇温させた。12分経過後に改質触媒温度が450℃に達した時点で、水蒸気を改質部に導入し(改質器の負荷に対して30%ロード相当=9.2 g/min)、水蒸気の顕熱で変成触媒(CO変成触媒)を昇温させた。2

4分経過後、改質触媒温度が600℃に達した時点で、原料ガスを導入した(同30%ロード相当=2.3 L/min)。原料ガス導入時点での変成触媒入口温度は92℃であった。

【0039】変成触媒層には改質ガスと余剰水蒸気が流れることになり、この顕熱により昇温を継続させたが、変成触媒は一部酸化状態にあるため、変成触媒層入口温度135℃程度から還元反応による発熱が起こり始めて該変成触媒の加熱が促進され、48分後に変成触媒層入口温度256℃、出口温度150℃となった。このとき、CO変成器出口の改質ガス組成は、H<sub>2</sub>=76.6 vol%, CO=0.8 vol%, CO<sub>2</sub>=20.5 vol%, CH<sub>4</sub>=4.2 vol%となり、CO濃度は起動の目安である1 vol%以下となった。

【0040】《比較例: 起動時=本発明(3)の比較例》従来例(図2参照)のように窒素を用いてバージし停止操作を行った後、以下のように起動操作を行った。燃焼部で燃料ガス2.5 L/minを燃焼して改質触媒を昇温させた。12分後に改質触媒温度が450℃に達し、その時点で改質部に水蒸気を導入し(改質器の負荷に対して30%ロード相当=9.2 g/min)、水蒸気の顕熱で変成触媒(CO変成触媒)を昇温させた。24分経過後、改質触媒温度が600℃に達し、その時点で原料ガスを導入した(同30%ロード相当=2.3 L/min)。これにより、変成触媒層には改質ガスと余剰水蒸気が流れ、これらガスの顕熱により昇温を継続させた。原料ガス導入時点での変成触媒入口温度は92℃であったが、56分経過後に、変成触媒入口温度が245℃、出口温度が150℃となり、CO濃度1 vol%以下の起動条件を満たした。本例では、停止時に改質器系を酸素を含んだガスでバージしていないため、変成触媒は酸化状態になく、起動時に変成触媒の還元による発熱が利用できず、このため起動時間が短縮できないことを示している。

【0041】《実施例5: 起動時=本発明(4)の実施例》図7の装置を用いて実施した。実施例4と同様にして、燃焼部で燃料ガスを燃焼して改質触媒を昇温させた。改質触媒温度が450℃に達した時点で、原料ガスを改質器に導入後、CO変成器に空気3 L/minを導入した。変成触媒は、改質ガスの顕熱とともに該触媒の酸化還元反応により加熱が促進され、30分後に変成触媒層入口温度210℃となり、この時空気供給を停止させた。この後、改質ガス中の水素による還元反応を十分にを行い、33分後に変成触媒層入口温度250℃となり、この時、CO変成器出口のCO濃度は起動の目安である1 vol%以下となった。

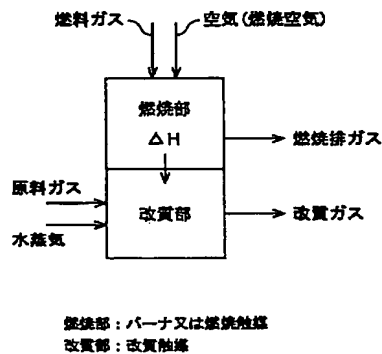
【0042】《実施例6: 起動時=本発明(5)の実施例》図8の装置を用いて実施した。実施例1のように停止操作を行った後、以下のように起動操作を行った。燃焼部で燃料ガス2.5 L/minを燃焼させて改質触媒

を昇温させると同時に、CO変成器に空気3 L/minを導入した。変成触媒は酸化反応により急激に加熱され、変成触媒層入口温度は3.5分で200℃まで上昇し、この時点でCO変成器への空気導入を停止した。一方、改質触媒温度は12分経過後に450℃に達し、この時点で水蒸気を導入した。24分後に改質触媒温度が600℃に達し、この時点で原料ガスを導入した(同30%ロード相当=2.3 L/min)。生成改質ガス中の水素により変成触媒は還元され、28分後に変成触媒層入口温度は250℃に達し、この時CO変成器出口の改質ガス中のCO濃度は起動の目安である1vol%以下となった。

【0043】《実施例7：起動時=本発明(6)の実施例》図9の装置を用いて実施した。実施例1のように停止操作を行った後、以下のように起動操作を行った。その際、CO変成器中に変成触媒に白金触媒を混入した触媒〔変成触媒：白金触媒=4：1(体積比)〕を充填して用いた。燃料ガス2.5 L/minを燃焼して改質触媒を昇温させ、24分後に改質触媒温度が600℃に達し、この時点で生成改質ガスをCO変成器に導入し、同時にCO変成器に空気2 L/minを導入した。CO変成器中の白金触媒上で、改質ガス中の水素が空気により酸化され、その反応熱により温度が上昇する。28分後に変成触媒層入口温度は250℃に達し、この時点でCO変成器への空気導入を停止した。この時、CO変成器出口の改質ガス中のCO濃度は起動の目安である1vol%以下となった。

【0044】

【図1】



＊【発明の効果】本発明によれば、改質器、CO変成器及びCO酸化器を含む改質器系に連結した固体高分子型燃料電池の停止に際して、改質器中の改質触媒の酸化を防止することで再起動を容易にし、その起動時間を短縮することができる。その際、窒素によるバージを行わないので、そのための設備が不要である。また、本発明によれば、その起動に際して、変成触媒の加熱手段を改善することにより、その起動時間を大幅に短縮することができるなど各種有用な効果が得られる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】改質器の例として水蒸気改質器を模式的に示す図。

【図2】従来におけるPEFCの停止方法の態様例を示す図。

【図3】従来におけるPEFCの停止方法の態様例を示す図。

【図4】本発明におけるPEFCの停止方法の態様例を示す図。

20 【図5】本発明におけるPEFCの停止方法の態様例を示す図。

【図6】本発明におけるPEFCの起動方法の態様例を示す図。

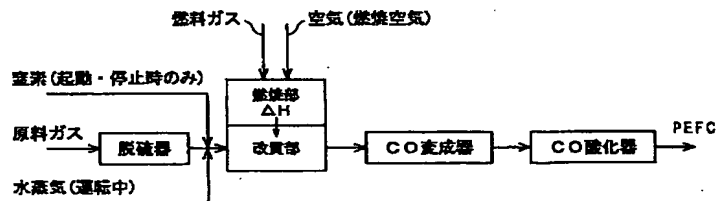
【図7】本発明におけるPEFCの起動方法の態様例を示す図。

【図8】本発明におけるPEFCの起動方法の態様例を示す図。

【図9】本発明におけるPEFCの起動方法の態様例を示す図。

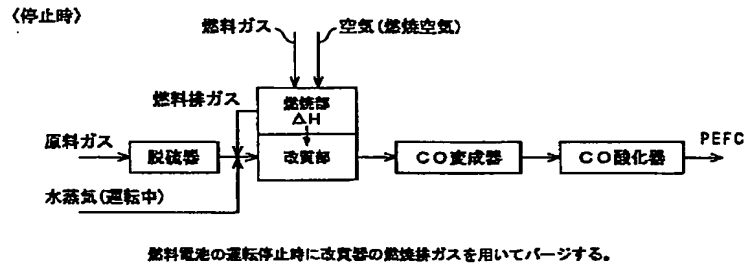
＊

【図2】

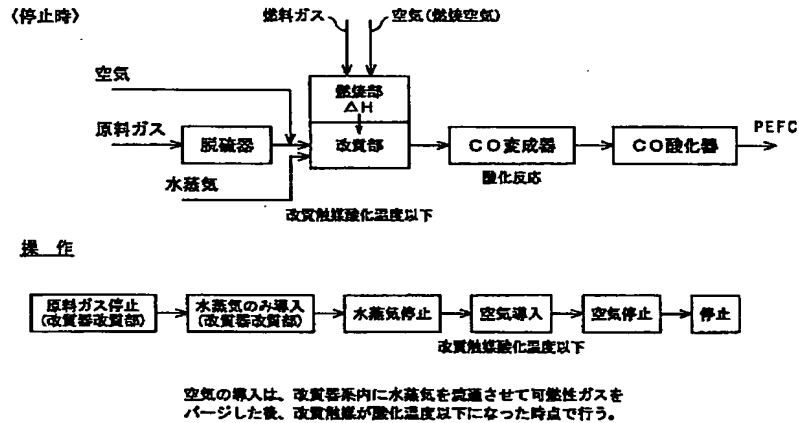




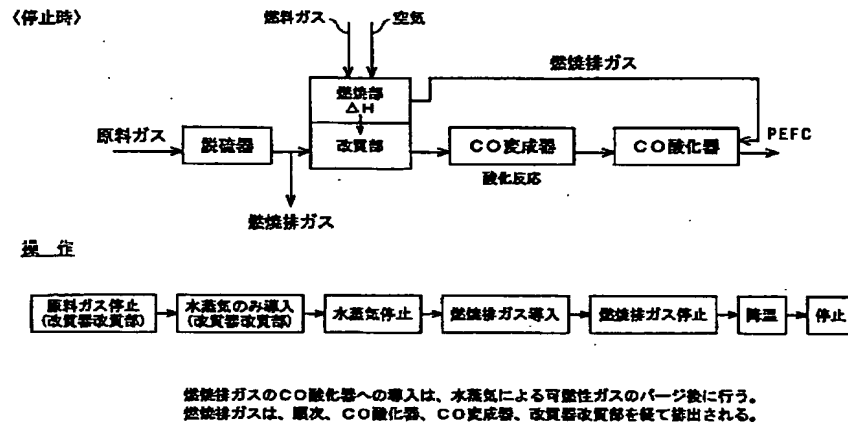
【図3】



【図4】

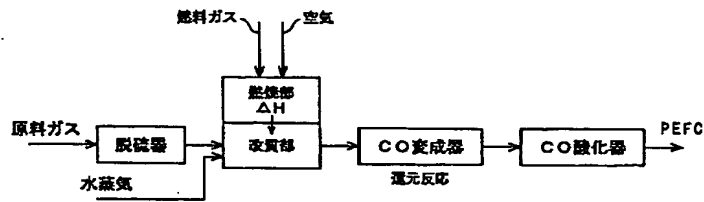


【図5】



【図6】

〈起動時〉



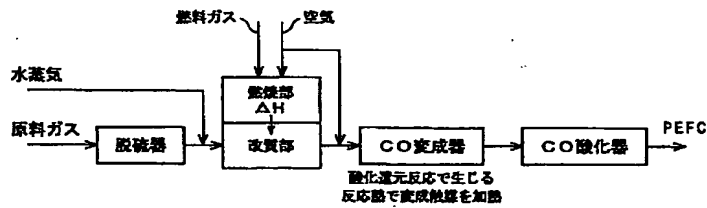
操 作



改質器で生成した水素リッチな改質ガスをCO変成器に供給する。CO変成器中の変成熱が、該改質ガスの顕熱により加熱されるとともに、水素により還元反応を起こし、その反応熱により昇温する。

【図7】

〈起動時〉



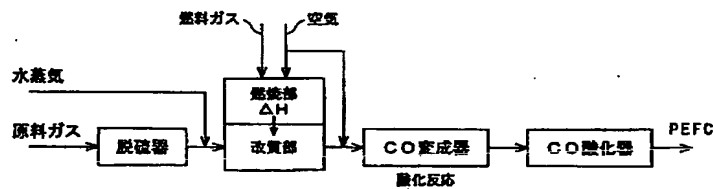
操 作



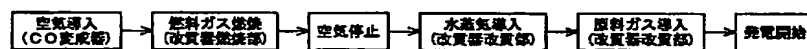
改質器で生成した水素リッチな改質ガスをCO変成器に供給し、同時にCO変成器に空気を導入して、変成熱の酸化還元反応で生じる反応熱で変成熱を加熱する。

【図8】

〈起動時〉

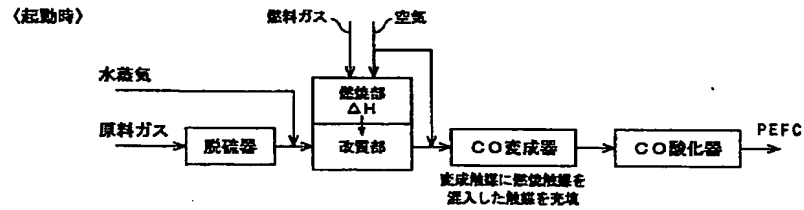


操 作

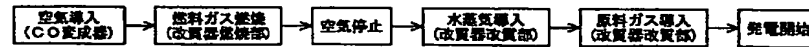


空気による変成熱自体の酸化反応により変成熱を加熱する。

【図9】



## 操 作



改質器で生成した水素リッチな改質ガスと空気をCO変成器に供給する。  
CO変成器中の燃焼触媒により改質ガス中の水素が空気により燃焼し、  
その燃焼熱により変成触媒の温度が上昇する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**